



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 170 722**

⑫ Número de solicitud: 200100089

⑤① Int. Cl.⁷: G01J 3/42

G01T 1/36

G01N 23/08

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫② Fecha de presentación: **15.01.2001**

⑫③ Fecha de publicación de la solicitud: **01.08.2002**

Fecha de concesión: **17.11.2003**

⑫⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **16.12.2003**

⑫⑤ Fecha de publicación del folleto de patente:
16.12.2003

⑦③ Titular/es: **CONSEJO SUPERIOR DE
INVESTIGACIONES CIENTIFICAS
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES**

⑦② Inventor/es: **Molins Grau, Elies;
Casas Duocastella, Lluís y
Roig Serra, Anna**

⑦④ Agente: **No consta**

⑤④ Título: **Espectrómetro Mössbauer con tecnología de piezotransductores y detectores de estado sólido.**

⑤⑦ Resumen:

Espectrómetro Mössbauer con tecnología de piezo-transductores y detectores de estado sólido.

Espectrómetro Mössbauer (Figura 1) que contiene los siguientes componentes básicos: - Un oscilador piezoeléctrico preferentemente de tipo "multilayer" que puede ser controlado mediante un voltaje variable sincronizado con la apertura y cierre de los canales del analizador multicanal; - Una fuente radioactiva, preferentemente de ⁵⁷Co, unida rígidamente al oscilador piezoeléctrico; - Un sistema de detección formado por uno o varios detectores de estado sólido tales como los de telururo de cadmio (CZT) o de silicio (Si) con un elemento de detección del orden de 3x3x2 mm.; - Un sistema de amplificación y gestión de los datos registrados incluyendo el analizador multicanal necesariamente sincronizado con la función eléctrica que controla el oscilador piezoeléctrico.

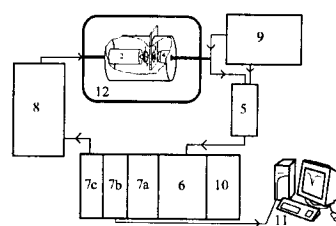


Figura 1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

DESCRIPCION

Espectrómetro Mössbauer con tecnología de piezotransductores y detectores de estado sólido.
Sector de la técnica

La presente invención consiste en la introducción de la tecnología de transductores piezoeléctricos y detectores de estado sólido en el diseño de espectrómetros Mössbauer. La aplicación de dicha tecnología reporta sustanciales mejoras en el potencial del espectrómetro.

El efecto Mössbauer, principio fundamental de la espectroscopia homónima, fue descubierto en 1958. Desde su descubrimiento, la espectroscopia Mössbauer se ha desarrollado como técnica idónea de caracterización estructural y magnética de gran variedad de materiales. El área de la técnica sería por lo tanto el amplio sector de los materiales naturales y tecnológicos; incluyendo los más diversos sectores de aplicación: materiales amorfos y nanocristalinos para aplicaciones magnéticas, reacciones bioquímicas, diagnosis de cáncer, catalizadores, productos de corrosión, estudios medioambientales, caracterización cristalográfica y química, metalurgia, ciencia de materiales, mineralogía, geología y arqueología por citar solamente los más comunes.

Estado de la técnica

Un espectrómetro Mössbauer convencional consiste en:

- una fuente radiactiva de rayos gamma vibrando con el fin de cubrir un cierto rango de velocidades que se traducen en energías de la radiación por el denominado efecto Doppler. La vibración se transmite uniéndose rígidamente la fuente a un dispositivo electromagnético [Kankeleit, E.: Rev. Sci. Instr. 35, 194 (1964)] de funcionamiento análogo a un altavoz. Un determinado voltaje aplicado al dispositivo equivale a una determinada velocidad del vibrador, generalmente se aplica una señal de tipo triangular con una frecuencia de 30 Hz.

- la muestra de material a analizar (absorbente) que como requisito importante debe contener átomos capaces de reproducir el efecto Mössbauer (al menos 4 mg/cm²) de acuerdo con la energía de la radiación incidente. El espectro Mössbauer consiste en un gráfico de velocidades (o energías de radiación) vs. grado de absorción de la radiación, a partir del mismo pueden extraerse importantes datos acerca de propiedades tales como el estado de oxidación, el entorno cristalino, el ordenamiento magnético, el estado dinámico de los átomos, etc.

- un sistema de detección que comprende el detector, preamplificador, amplificador, discriminador y analizador multicanal. Los detectores más comúnmente utilizados son los consistentes en un gran cristal de yoduro sódico adosado a un fotomultiplicador o un detector de gas (Ar, Xe o Kr). La señal detectada se amplifica y selecciona convenientemente [Viegers, M. P. A., Trooster, J. M.:

Nucl. Instr. Meth. 118, 257 (1974)] hasta llegar al analizador multicanal que administra el conteo en canales correspondientes a intervalos de velocidades; luego por tanto, su funcionamiento debe estar sincronizado con el movimiento del transductor o vibrador.

Un accesorio muy importante en un espectrómetro Mössbauer es un criostato para realizar medidas a diversas temperaturas, se trata de diseños especiales debido a las características físicas del espectrómetro [Cohen, R. L., Wertheim, G. K.: Methods of Experimental Physics 11, 307 (1974)].

Las diferencias entre los primeros espectrómetros [Tomov, T. et al.: Pribory i tekhnika eksperimenta 5, 133 (1967)] y los actuales son escasas y conciernen básicamente a la mejora del control electrónico del transductor: minimización de errores e implementación en computadoras, así mismo se han desarrollado diseños específicos para realizar medidas a bajas temperaturas y en presencia de campo magnético o para aplicaciones concretas [Klingelhöfer, G.: Mössbauer Spectroscopy in Materials Science, M. Miglierini and D. Petridis (eds), Kluwer Academic Publishers, 413 (1999)].

A pesar de los múltiples diseños existentes, la tecnología que se usa en todos es prácticamente la misma que en el diseño estándar: oscilador electromagnético y detector proporcional de gas.

La presente patente responde a la introducción de componentes radicalmente distintos a los clásicos. Tales cambios introducen como ventaja principal la posibilidad de miniaturizar a niveles inéditos el espectrómetro. Dicha miniaturización ha sido ya optimizada para el diseño convencional [Klingelhöfer, G.: Mössbauer Spectroscopy in Materials Science, M. Miglierini and D. Petridis (eds), Kluwer Academic Publishers, 413 (1999)], el diseño objeto de la presente invención rebasa sobradamente dicha optimización.

Diversas patentes han sido registradas a propósito de la espectroscopia Mössbauer, en su mayoría, se refieren a adaptaciones específicas del dispositivo estándar, ninguna de ellas entra en conflicto con la presente invención [patente JP 09049809 A "Instrument and method for mössbauer spectroscopy", Hiroshi, M.; Takuichi, M.; Shigeyuki, M. (4 agosto 1995); patente GB 2205395 A "Mössbauer gamma-ray spectrometer", Irkaev, S.M.; Kupriyanov, V.V.; Seminkin, V.A.; Vakhonin, M.E. (2 junio 1987); patente SU 945761 B "Object defect detection", Kvasov, N.T.; Polonin, A.K. (17 noviembre 1980); patente CN 85102591 B "Mössbauer spectrometer with single board microcomputer", Jiying, S.; Jianwei, H.; Qisheng, L.; Guohuan, D. (1 abril 1985); patente SU 01402878 A1 "Mössbauer spectrometer". Fedorov, N.P.; Tselikov, I.V. (15 junio 88); patente US 05327733 "Substantially vibration-free shroud and mounting system for sample cooling and low temperature spectroscopy", Boolchand, P., Lemon, G.H.; Bresser, W. J.; Enzweiler, R. N. (2 julio 94)].

En diciembre del 1998 presentamos la solicitud de patente de la que denominamos MicroMössbauer, el avance en la construcción del

prototipo, así como modificaciones en el diseño del mismo nos llevan a reformular la solicitud atendiendo a la mayor cobertura de la presente invención.

El espectrómetro Mössbauer presenta diversas limitaciones inherentes al uso de los componentes tradicionales: el transductor electromagnético suele ser un pesado cilindro de 20 cm de longitud y 10 cm de diámetro, el detector suele ser un gran cristal de yoduro sódico adosado a un fotomultiplicador en el caso de la espectroscopia de alta energía (ex. 28.3 keV ^{119}Sn) o más comúnmente (14 keV ^{57}Fe) un detector proporcional de gas también de dimensiones decimétricas.

Para las medidas a temperaturas y campos magnéticos preestablecidos se utilizan caros criostatos de diseño específico ya que el detector siempre se sitúa en el exterior y el transductor generalmente también por lo que el criostato debe permitir la entrada y salida de radiación gamma. En algunos diseños, la fuente radiactiva se halla dentro del criostato con lo que la transmisión de la vibración debe realizarse mediante un largo vástago conllevando una reducción de la fiabilidad de tal transmisión. En los diseños convencionales (detector y fuente exteriores), la pérdida de conteo debido a las diversas ventanas de mylar que debe traspasar la radiación es considerable. Incluso a temperatura ambiente no es posible acercarse demasiado a la fuente a la muestra ya que debido a la amplitud de la vibración, el espectro se distorsiona a causa de un efecto geométrico.

Descripción de la invención

La introducción de un transductor piezoeléctrico sustituyendo al de tipo electromagnético y un detector de estado sólido sustituyendo al de NaI o de gas, minimiza todos los inconvenientes apuntados sobre el diseño estándar. Las dimensiones pueden reducirse en mas de un 90 % en volumen. El aumento de la frecuencia de vibración del transductor combinado con el uso de fuentes puntuales elimina completamente el efecto geométrico. Los componentes transductor, absorbente, y detector pueden estar mucho más cerca ganando en conteo y actividad aparente de la fuente.

Los requisitos de cantidad de muestra dejan de ser tan exigentes (~ 1 mg sería suficiente). El sistema transductor-absorbente-detector podría someterse a muy bajas temperaturas (~ 1 mK). Ambas novedades abren la posibilidad de realizar medidas hasta el momento absolutamente inabordables.

Con el novedoso diseño de espectrómetro Mössbauer que presentamos aquí se obtienen espectros un tanto diferentes a los convencionales pero no por eso menos útiles para la caracterización de materiales y con las ya citadas ventajas en lo que respecta al dispositivo experimental: dimensiones reducidas, capacidad de trabajo a muy bajas temperaturas, optimización del aprovechamiento de la fuente radioactiva, menor cantidad de muestra requerida, portabilidad del espectrómetro.

Los componentes básicos del nuevo diseño son:

- Un oscilador piezoeléctrico preferentemente de tipo "multilayer" que puede ser contro-

lado mediante un voltaje variable sincronizado con la apertura y cierre de los canales del analizador multicanal.

- Una fuente radioactiva, preferentemente de ^{57}Co , unida rígidamente al oscilador piezoeléctrico.
- Un sistema de detección formado por uno o varios detectores de estado sólido tales como los de telururo de cadmio (CZT) con un elemento de detección del orden de $3 \times 3 \times 2$ mm.
- Un sistema de amplificación y gestión de los datos registrados incluyendo el analizador multicanal necesariamente sincronizado con la función eléctrica que controla el oscilador piezoeléctrico.

Los dos dispositivos fundamentales (vibrador piezoeléctrico y detector de estado sólido) pueden operar a bajas temperaturas, el diseño podría concebirse como un MicroMössbauer adosado al extremo de una caña a modo de "insert" para su introducción en criostatos convencionales. De forma similar, el nuevo dispositivo miniaturizado podría introducirse en elevados campos magnéticos requiriéndose en este caso (excepto en casos excepcionales) fuentes radiactivas no susceptibles de polarización.

La naturaleza dieléctrica del oscilador piezoeléctrico produce necesariamente un desfase entre la señal que rige el movimiento del transductor y el movimiento del mismo. Debido a este efecto, se obtienen espectros desplazados que necesitan de software modificado para su análisis. Por otra parte, la relación directa existente entre el voltaje y la posición del transductor hace preferible una señal senoidal (para su control) a la señal triangular utilizada comúnmente para los transductores electromagnéticos convencionales.

Descripción detallada de la figura

El espectrómetro Mössbauer objeto de invención comprende (Fig. 1) una fuente de rayos gamma (1) unido rígidamente a un oscilador piezoeléctrico (2) con una vibración longitudinal a la trayectoria de los rayos gamma (γ), un absorbente (3) objeto de estudio y un detector de radiación de estado sólido (4). La señal detectada se amplifica en el preamplificador (5) y el amplificador (6), a continuación la señal se envía al analizador (7), que comprende un discriminador (7a) que selecciona la energía correcta, un analizador multicanal (7b) cuya señal de dirección (apertura y cierre de canal) esta coordinada con el sistema de control del piezotransductor formado por el generador de funciones (7c) y la fuente de alimentación (8) del transductor. El detector y el preamplificador tienen su propia fuente de alimentación (9), así como el analizador y amplificador (10). Los espectros registrados en el analizador son enviados hacia una computadora (11) para su visualización y tratamiento mediante software apropiado. El analizador (7) podría circunstancialmente implementarse como tarjeta en la propia computadora (11). El conjunto formado por la fuente de rayos gamma, el oscilador piezoeléctrico, el absorbente y el detector (1,2,3 y 4) que constituyen el núcleo del espectrómetro Mössbauer podrían estar situa-

dos en una cápsula de dimensiones centimétricas (12).

Ejemplo 1

El espectrómetro en una modalidad de espectrómetro fijo análogo a los convencionales pero con los novedosos componentes consiste de una fuente de rayos gamma del tipo $^{57}\text{Co}:\text{Rh}$ con una actividad de 10 mCi y unas dimensiones de $5 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$ adosada a la parte activa de un oscilador piezoeléctrico (o "actuador") cilíndrico de tipo "multilayer" de una longitud de 70 mm y un diámetro de 12 mm, con una frecuencia de vibración modulable del orden de 90 Hz, un voltaje máximo de funcionamiento de 120V y un desplazamiento modulable en el rango de 0 a 50 μm , consiguiéndose velocidades de la fuente radioactiva del orden de 0 a 15 mm/s. La muestra o absorbente consiste en una pequeña placa intercalable entre la fuente radiactiva y el detector. El detector consiste en una placa de silicio (Si) de $2.5 \times 3 \text{ mm}^2$ y un espesor de 300 μm que por efecto fotoeléctrico transforma la radiación incidente en pulsos eléctricos, estos son transformados mediante un preamplificador de sensibilidad: 1mV/keV, a continuación a través de conectores de tipo BNC los pulsos son enviados a un amplificador que los convierte en pulsos adecuados para el input del analizador multicanal ($\geq 2 \text{ V}$). Éste, suele constar de un mínimo de 512 canales y tiempos de avance de canal del orden de microsegundo. La unidad central de control consiste en varios módulos electrónicos alimentado por un voltaje de $\pm 12 \text{ V}$ y una intensidad de 100 mA. En la unidad de control se encuentra también el generador de funciones (senoidal o triangular) que sirve de input del controlador del vibrador piezoeléctrico. El principal logro de la unidad de control es la sincronización del avance de canal en el analizador multicanal con el movimiento del oscilador piezoeléctrico. La señal que sale de la unidad de control hacia el controlador del oscilador piezoeléctrico tiene una

frecuencia de 90 Hz, y un voltaje de unos 6 V. El controlador piezoeléctrico amplifica esta señal a unos 85 V modulables manteniendo la frecuencia y con una corriente resultante limitable del orden de unos 200 mA. Esta señal llega al oscilador piezoeléctrico que responde vibrando a la frecuencia y amplitud deseadas.

Ejemplo 2

El espectrómetro en una modalidad de accesorio diseñado para ser introducido en un criostato consiste en un cilindro hueco de 30 mm de longitud y 10 mm de diámetro. En uno de los extremos interiores del mismo se sitúa un transductor piezoeléctrico de tipo multilayer de 20 mm de longitud y un diámetro de 8 mm con una frecuencia de vibración modulable del orden de 1kHz, un voltaje máximo de funcionamiento de 120V y un desplazamiento modulable en el rango 0 a 4 μm consiguiéndose velocidades de la fuente radioactiva adosada de 0 a 15mm/s. La fuente radiactiva es del tipo no polarizable bajo campo magnético y, con una actividad de 10 mCi y unas dimensiones de $2 \times 2 \times 1 \text{ mm}^2$. El absorbente consiste en una pequeña placa (conteniendo 1 mg escaso de muestra) insertable en el cilindro. En el otro extremo interior del cilindro se sitúa el detector consistente en una placa de $3 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$ de telururo de cadmio (CZT) que por efecto fotoeléctrico transforma la radiación en pulsos eléctricos. El cilindro esta unido a una caña de acero de unos 1.5 metros de longitud lista para ser insertada en un criostato convencional o de ultra baja temperatura así como en dispositivos que crean elevados campos magnéticos. La parte electrónica es análoga a la descrita en el ejemplo anterior, con la particularidad de que el analizador multicanal tiene una velocidad de avance de canal mayor. La unidad de control (discriminador, analizador multicanal y generador de funciones) está implementados en una computadora para mayor portabilidad del espectrómetro.

REIVINDICACIONES

1. Espectrómetro Mössbauer **caracterizado** porque el oscilador es de tipo piezoeléctrico y el detector es de estado sólido.

2. Espectrómetro Mössbauer según reivindicación 1 **caracterizado** porque contiene los siguientes componentes básicos:

- Un oscilador piezoeléctrico preferentemente de tipo "multilayer" que puede ser controlado mediante un voltaje variable sincronizado con la apertura y cierre de los canales del analizador multicanal.
- Una fuente radioactiva, preferentemente de ^{57}Co , unida rígidamente al oscilador piezoeléctrico.
- Un sistema de detección formado por uno o varios detectores de estado sólido tales como los de telururo de cadmio (CZT) o de silicio (Si) con un elemento de detección del orden

de 3x3x2 mm.

- Un sistema de amplificación y gestión de los datos registrados incluyendo el analizador multicanal necesariamente sincronizado con la función eléctrica que controla el oscilador piezoeléctrico.

3. Espectrómetro según reivindicaciones 1 y 2 **caracterizado** porque tiene unas dimensiones de orden decimétrico o inferior.

4. Espectrómetro según reivindicación 3 **caracterizado** porque se adosa a una caña, diseñado a modo de "insert", para ser introducido en un criostato, y/o en un campo magnético.

5. Espectrómetro según reivindicación 4 **caracterizado** porque la fuente radioactiva es de tipo puntual.

6. Espectrómetro según reivindicación 4 **caracterizado** porque la fuente radiactiva es una fuente radiactiva no polarizable bajo campo magnético.

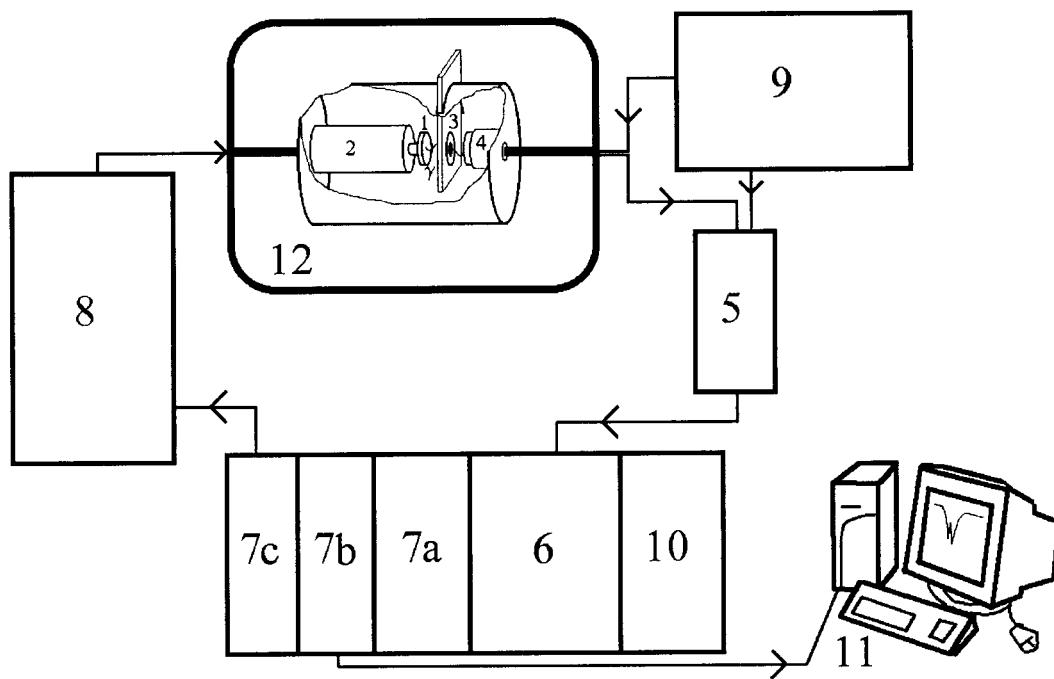


Figura 1



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 170 722
⑫ N.º solicitud: 200100089
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 15.01.2001
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁷: G01J 3/42, G01T 1/36, G01N 23/08

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
E	ES 2156517 A1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS) 16.06.2001, todo el documento.	1-6
X	FR 2442447 A1 (HAMEL, B.) 20.06.1980, todo el documento.	1
Y		2,6
A	GB 2205395 A (NAUCHNO-TEKHNICHESKOE OBIEDINENIE AKADEMII) 07.12.1988, página 5, línea 6 - página 6, línea 8; página 8, líneas 7-16; figura 1.	1
Y		2,6
X	SU 1491189 A1 (AS USSR ANALYT EQUIP RESN TECHN ASSOC) 15.10.1991 (resumen) World Patents Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications Ltd. [recuperado el 23.04.2002]. Recuperado de: Questel/Orbit, París (Francia). DW 9230, N.º de acceso 92-247907.	1
A	BASE DE DATOS PAJ de JPO. JP 09-049809 A (HIHAKAI KENSA KK) 18.02.1997, resumen; figura.	1,2
A	US 4491955 A (KYDD, P.) 01.01.1985, todo el documento.	1-3,6

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe

27.06.2002

Examinador

O. González Peñalba

Página

1/1